

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10302243 A**

(43) Date of publication of application: **13.11.98**

(51) Int. Cl

G11B 5/70

(21) Application number: **09112686**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(22) Date of filing: **30.04.97**

(72) Inventor: **YAMAZAKI NOBUO
SAITO SHINJI**

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low price magnetic recording medium having excellent productivity which has been improved in an electromagnetic conversion characteristic and particularly is an error rate in the high density recording area.

SOLUTION: In this magnetic recording medium, a magnetic layer mainly composed of ferro-magnetic powder and a binder is formed on a supporting body. This magnetic recording medium is used in a magnetic recording-reproducing system to reproduce a recording signal in the surface recording density of 0.5 to 2 Gbit/inch² with a magneto-resistive head (MR head). On the surface of this magnetic layer, the number of projections in the height of 30 nm or more measured with an interatomic

force microscope(AFM) is 100/900 μm² or less, magnetization inverting area of the magnetic layer is 0.1×10⁻¹⁷ to 5×10⁻¹⁷ ml, and coercive force of magnetic layer is 100 Oe or more.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-302243

(43)公開日 平成10年(1998)11月13日

(51)Int.C1.⁶

G 11 B 5/70

識別記号

F I

G 11 B 5/70

審査請求 未請求 請求項の数5

O L

(全21頁)

(21)出願番号 特願平9-112686

(22)出願日 平成9年(1997)4月30日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 山崎 信夫

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士
写真フィルム株式会社内

(72)発明者 斎藤 真二

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士
写真フィルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】磁気記録媒体

(57)【要約】

【課題】電磁変換特性が良好で特に高密度記録領域でのエラーレートが格段に改良された、生産性に優れ、低価格な磁気記録媒体であって、かつ、MRヘッドを組み合わせた記録再生システムにおいてノイズの低い高密度特性に優れる塗布型磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】支持体上に強磁性粉末及び結合剤を主体とする磁性層が形成されてなる磁気記録媒体にあって、該磁気記録媒体は面記録密度が0.5~2 Gbit/inch²の記録信号を磁気抵抗型磁気ヘッド(MRヘッド)で再生する磁気記録再生システムに供されるものであって、該磁性層表面には原子間力顕微鏡(AFM)により測定された30nm以上の高さの突起が100個/900μm²以下であって、該磁性層の磁化反転体積が0.1×10⁻¹⁷~5×10⁻¹⁷mlで、磁性層の抗磁力が2000エルステッド以上であることを特徴とする磁気記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に強磁性粉末及び結合剤を主体とする磁性層が形成されてなる磁気記録媒体にあって、該磁気記録媒体は面記録密度が $0.5 \sim 2 \text{ Gbit/inch}^2$ の記録信号を磁気抵抗型磁気ヘッド(MRヘッド)で再生する磁気記録再生システムに供されるものであつて、該磁性層表面には原子間力顕微鏡(AFM)により測定された 30 nm 以上の高さの突起が $100\text{個}/900 \mu\text{m}^2$ 以下であつて、該磁性層の磁化反転体積が $0.1 \times 10^{-17} \sim 5 \times 10^{-17} \text{ m}^3$ で、磁性層の抗磁力が 2000 エルステッド 以上であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 前記磁性層表面には原子間力顕微鏡(AFM)により測定された 10 nm 以上の高さの突起が $500 \sim 10000 \text{ 個}/900 \mu\text{m}^2$ である請求項1に記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 前記強磁性粉末が強磁性金属粉末もしくは六方晶フェライト粉末である請求項1または2に記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 前記磁性層の厚さが $0.01 \sim 0.25 \mu\text{m}$ である請求項1～3の何れか1項に記載の磁気記録媒体。

【請求項5】 前記磁性層と支持体との間に実質的に非磁性の下地層がある請求項1～4の何れか1項に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は塗布型の高記録密度の磁気記録媒体に関する。特に磁性層と実質的に非磁性の下層を有し、最上層に強磁性金属微粉末または六方晶フェライト微粉末を含む高密度記録用の磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】磁気ディスクの分野において、Co変性酸化鉄を用いた2MBのMF-2HDフロッピーディスクがパーソナルコンピュータに標準搭載されようになつた。しかし扱うデータ容量が急激に増加している今日において、その容量は十分とは言えなくなり、フロッピーディスクの大容量化が望まれていた。

【0003】また磁気テープの分野においても近年、ミニコンピューター、パーソナルコンピューター、ワークステーションなどのオフィスコンピューターの普及に伴つて、外部記憶媒体としてコンピューターデータを記録するための磁気テープ(いわゆるバックアップテープ)の研究が盛んに行われている。このような用途の磁気テープの実用化に際しては、とくにコンピューターの小型化、情報処理能力の増大と相まって、記録の大容量化、小型化を達成するために、記録容量の向上が強く要求される。

【0004】従来、磁気記録媒体には酸化鉄、Co変性

10

20

30

40

50

酸化鉄、 CrO_2 、強磁性金属粉末、六方晶系フェライト粉末を結合剤中に分散した磁性層を非磁性支持体に塗設したものが広く用いられる。この中でも強磁性金属微粉末と六方晶系フェライト微粉末は高密度記録特性に優れていることが知られている。ディスクの場合、高密度記録特性に優れる強磁性金属微粉末を用いた大容量ディスクとしては10MBのMF-2TD、21MBのMF-2SDまたは六方晶フェライトを用いた大容量ディスクとしては4MBのMF-2ED、21MBフロプロティカルなどがあるが、容量、性能的に十分とは言えなかつた。このような状況に対し、高密度記録特性を向上させる試みが多くなされている。例えば、LS-120やZ-IPなどの100M～120M等の高容量で高密度の記録が実現され、さらに面記録密度で 0.2 Gbit/inch^2 以上の高密度記録が要求されつつある。また、アクセス時間を短くすると言う要請からディスクの回転数もより高速になる傾向がある。

【0005】このような高密度で高回転または高転送の磁気記録媒体にあっては、安定な記録再生を維持するためには従来の媒体よりもさらに高度な走行性及び耐久性が要求される。以下、塗布型磁気記録媒体において記録密度と走行耐久性とを主に改善するために提案された先行技術について述べる。

【0006】例えば、特開平6-52541号公報には、磁性層表面の研磨剤の平均突起高さを 15 nm 以下とした磁気テープを開示し、ヘッド磨耗、ヘッド汚れを改善し、電磁変換特性と耐久性とを両立させる旨の記載がある。特開平6-12651号公報は、磁性層のRaが 15 nm 以下で、 30 nm 以上の突起が $125,000 \sim 250,000 \text{ 個}/\text{mm}^2$ 分布する磁性層であつて、磁性層中の潤滑剤量を示した磁気ディスクを開示している。

【0007】特開平6-309650号公報には、潤滑剤を磁性粉100重量部に対し8～30重量部含有し、磁性層の最も高い突起から 20 nm 低い面よりも高い突起の数が $400 \sim 2,500 \text{ 個}/\text{mm}^2$ とした磁気記録媒、すなわち、磁性層中の潤滑剤量と磁性層面の特定の高さの突起の存在密度を特定することにより、走行安定性を確保しようとする磁気記録媒体、特に磁気ディスクを開示している。

【0008】ところで、従来、電磁誘導を動作原理とする磁気ヘッド(誘導型磁気ヘッド)が用いられ普及している。だが更に高密度記録再生領域で使用するには限界が見え始めている。すなわち、大きな再生出力を得るために再生ヘッドのコイル巻数を多くする必要があるがインダクタンスが増加し高周波での抵抗が増加し結果として再生出力が低下する問題があつた。

【0009】近年MR(磁気抵抗)を動作原理とする再生ヘッドが提案され、ハードディスク等で使用され始め、また、特開平8-227517号公報には磁気テープへの応用が提案されている。MRヘッドは誘導型磁気

ヘッドに比較して数倍の再生出力が得られ、かつ誘導コイルを用いないため、インピーダンスノイズ等の機器ノイズが大幅に低下し、磁気記録媒体のノイズを下げることで大きなS/N比を得ることが可能になってきた。換言すれば従来機器ノイズに隠れていた磁気記録媒体ノイズを小さくすれば良好な記録再生が行え、高密度記録特性が飛躍的に向上できることになる。

【0010】ところがMRヘッドは微小な熱の影響を受けてノイズ(サーマルノイズ)を発生するという問題があり、特に、磁性層表面にある突起に当たるとその影響で突然的に且つ持続してノイズが増大するという問題があり、ディジタル記録の場合エラー補正が不可能なほどとの問題を起こすことがある。このサーマルノイズの問題は、記録密度が0.5 Gbit/inch²以上の記録信号を再生するシステムに供される磁気記録媒体において深刻となり、磁気記録媒体サイドからこの問題が解決されることが期待されていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は電磁変換特性が良好で特に高密度記録領域でのエラーレートが格段に改良された、生産性に優れ、低価格な磁気記録媒体であって、かつ、MRヘッドを組み合わせた記録再生システムにおいてノイズの低い高密度特性に優れる塗布型磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の構成からなる。

(1) 支持体上に強磁性粉末及び結合剤を主体とする磁性層が形成されてなる磁気記録媒体にあって、該磁気記録媒体は面記録密度が0.5～2 Gbit/inch²の記録信号を磁気抵抗型磁気ヘッド(MRヘッド)で再生する磁気記録再生システムに供されるものであって、該磁性層表面には原子間力顕微鏡(AFM)により測定された30 nm以上の高さの突起が100個/900 μm²以下であって、該磁性層の磁化反転体積が0.1×10⁻¹⁷～5×10⁻¹⁷ mlで、磁性層の抗磁力が2000エールステッド以上であることを特徴とする磁気記録媒体。

【0013】(2) 前記磁性層表面には原子間力顕微鏡(AFM)により測定された10 nm以上の高さの突起が500～10000個/900 μm²である前記

(1)に記載の磁気記録媒体。

(3) 前記強磁性粉末が強磁性金属粉末もしくは六方晶フェライト粉末である前記(1)または(2)に記載の磁気記録媒体。

【0014】(4) 前記磁性層の厚さが0.01～0.25 μmである前記(1)～(3)の何れか1項に記載の磁気記録媒体。

(5) 前記磁性層と支持体との間に実質的に非磁性の下地層がある前記(1)～(4)の何れか1項に記載の磁気記録媒体。本発明の該磁気記録媒体は面記録密度が

0.5～2 Gbit/inch²の記録信号をMRヘッドで再生する磁気記録再生システムに供されるものである。

【0015】尚、本発明の磁気記録媒体に信号を記録するための記録ヘッドは、特に制限されるべきものではないが、電磁誘導型の薄膜磁気ヘッド、例えば、MIGヘッド等が好適に用いられる。本発明の磁気記録媒体の磁性層表面は、AFMにより測定される30 nm以上の高さの突起(以下、「N_{30nm}」とも記す)が100個/900 μm²以下に制御される必要がある。

【0016】また、本発明の磁性層の磁化反転体積Vは、0.1×10⁻¹⁷～5×10⁻¹⁷ mlに制御される必要がある。更に、本発明の磁性層の抗磁力Hcは、20000e以上に制御される必要がある。即ち、本発明は、N_{30nm}、V及びHcを上記範囲とした磁気記録媒体が面記録密度0.5～2 Gbit/inch²の記録信号をMRヘッドで再生する磁気記録再生システムに供された時に低ノイズで再生できるものである。

【0017】面記録密度は線記録密度とトラック密度の積で表され、現在市販されている100 MBクラスの記録容量ディスクに対して線記録密度とトラック密度両者を数倍大きくする必要がある。面記録密度0.5 Gbit/inch²より小さいと、本発明の媒体構成にしなくても達成可能である。2 Gbit/inch²を越えると本発明をもってしても困難である。

【0018】N_{30nm}はAFMで測定され、N_{30nm}が100個/900 μm²以下好ましくは50個/900 μm²以下である。N_{30nm}は少ない程好ましくその下限値は0である。また、同じくAFMで測定される磁性層表面の高さ10 nm以上の突起(以下、「N_{10nm}」とも記す)は、好ましくは500～10000個/900 μm²であり、更に好ましくは1000～5000個/900 μm²である。

【0019】N_{30nm}が100個/900 μm²を越えるとノイズの増加を招き、N_{10nm}が500個/900 μm²未満であると走行耐久性が悪化する。Vは0.1×10⁻¹⁷～5×10⁻¹⁷ mlの範囲であるが、強磁性粉末が強磁性金属粉末である場合は、好ましくは0.1×10⁻¹⁷～4×10⁻¹⁷ ml、六方晶フェライト粉末の場合は0.1×10⁻¹⁷～2×10⁻¹⁷ mlの範囲である。

【0020】0.1×10⁻¹⁷ mlより小さいとノイズは低くなるものの出力が不安定となり更に工夫が必要である。5×10⁻¹⁷ mlを越えるとノイズの低いMRヘッドの特徴を生かせない。Hcは20000eより小さく出力が小さく、面記録密度が0.5～2 Gbit/inch²を達成出来ない。Hcは好ましくは2500～4000 eである。

【0021】Vは以下の式により求めることができる。VSMを用いてHc測定部の磁場スイープ速度を5分と30分で測定し、以下の熱揺らぎによるHcと磁化反転体積Vの関係式からVを求めることができる。

$$H_c = (2K/Ms) \{ 1 - [(kT/KV) \ln (At/0.693)]^{1/2} \}$$

K : 異方性定数 Ms : 飽和磁化

k : ポルツマン定数 T : 絶対温度

V : 磁化反転体積 A : スピン歳差周波数

t : 磁界反転時間

Vは、強磁性粉末の粒子サイズ、特にノイズに影響を与える粒子サイズと関連していると考えられ、Vの制御手段としては、強磁性粉末の粒子サイズ（例えば、粒子体積）、磁気特性、磁性層での配向等を調整することが挙げられる。

【0022】粒子体積は、強磁性金属粉末では好ましくは $(0.5 \sim 3.5) \times 10^{-17} \text{ml}$ 、更に好ましくは $(0.5 \sim 2.5) \times 10^{-17} \text{ml}$ の範囲であり、六方晶フェライト粉末では好ましくは $(0.1 \sim 3.0) \times 10^{-17} \text{ml}$ 、更に好ましくは $(0.1 \sim 1.5) \times 10^{-17} \text{ml}$ の範囲である。本発明において、磁性層表面の突起を調節するためには、磁性層中に含有される粒状成分、即ち、強磁性粉末、研磨剤、カーボンブラックなどの粒子サイズを従来のものよりさらに小さくすることが重要であり、その上で磁性および/または非磁性塗料における粉体の分散度を高度に保つこと、また、支持体の表面粗さを従来のものより小さくすることが肝要である。

【0023】また、研磨剤は強磁性粉末100重量部に対して通常、2~50重量部、好ましくは5~30重量部の範囲である。また、磁性層に含有される結合剤樹脂（硬化剤を含む）量は、強磁性粉末100重量部に対して好ましくは5~40重量部、更に好ましくは10~30重量部の範囲である。

【0024】また、高容量で高密度の磁気記録媒体を得るために、減磁損失の観点から $0.30 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01 \sim 0.25 \mu\text{m}$ に磁性層を薄くすることが特に重要である。その場合、本発明の磁性層表面形状は、支持体の表面突起の影響を受け易いので特にその表面形状に留意する必要がある。具体的には、支持体表面形状は3D-MIRAU法による中心面平均表面粗さRaで通常、 10 nm 以下、好ましくは 8 nm 以下であることが有効である。また、支持体のRaの下限値は、ハンドリングや走行耐久性等の観点から 5 nm 程度が好ましい。

【0025】本発明において、磁性層の突起の調整手段は上記に限定されるべきものではなく、従来公知の手段、例えば、カレンダー処理、研磨テープ、繊維等によるバニッシュ処理、切削刃による処理等を用いることもできるが、敢えてこれらの処理を行わなくとも上記突起分布を得ることができるという利点もある。マルチメディア化が進むパソコンの分野ではこれまでのフロッピーディスクに代わる大容量の記録メディアが注目され始め、米国IOMEGA（アイオメガ）社からZIPディ

スク（面記録密度： 9.6 Mbit/inch^2 ）として販売された。これは本件出願人が開発したATOMM（Advanced Super Thin Layer & High Output Metal Media Technology）を用いた下層と薄層磁性層を有する記録媒体であり、3.7インチで100MB以上の記録容量を持った製品が販売されている。 $100 \sim 120 \text{ MB}$ の容量はMO（3.5インチ）とほぼ同じ容量であり、1枚で新聞記事なら7~8月分収まるものである。データ（情報）の書き込み・読み出し時間を示す転送レートは、1秒当たり 2 MB 以上とハードディスク並であり、これまでのFDの20倍、MOの2倍以上の早さを有し非常に大きな利点を持つ。さらに下層と薄層磁性層を有するこの記録媒体は現在のFDと同じ塗布型メディアで大量生産が可能であり、MOやハードディスクに比べて低価格で有るというメリットを有する。

【0026】本発明者らは、この様な媒体の知見をもとに鋭意研究を行った結果、前記ZIPディスクやMO（3.5インチ）よりも格段に記録容量の大きい面記録密度が $0.5 \sim 2 \text{ Gbit/inch}^2$ というかって世の中に知られた製品では達成されたことのない高密度特性と優れた耐久性を併せ持ち特に高密度記録領域でのエラーレートが格段に改良された磁気記録媒体、特にディスク状磁気記録媒体が得られたものであり、これは磁気テープ例えばコンピューターテープにも適用できる発明である。

【0027】本発明が好ましくは超薄層の磁性層に高出力、高分散性に優れた超微粒子の磁性粉を含み、下層に球状又は針状などの無機粉末を含み、磁性層を薄くすることで磁性層内の磁力相殺を低減し、高周波領域での出力を大幅に高め、更に重ね書き特性も向上させたものである。磁気ヘッドの改良により、MR素子厚が薄いMRヘッドとの組合せにより超薄層磁性層の効果が一層発揮でき、デジタル記録特性の向上が図れる。

【0028】磁性層の厚みは高密度記録の磁気記録方式や磁気ヘッドから要求される性能にマッチするように $0.01 \sim 0.25 \mu\text{m}$ の薄層が好ましい。均一でかつ薄層にしたこのような超薄層磁性層は微粒子の磁性粉や非磁性粉を分散剤の使用と分散性の高い結合剤の組み合わせにより高度に分散させ、高充填化を図ることができた。使用される磁性体は大容量FDやコンピューターテープの適性を最大限に引き出すために、高出力、高分散性、高ランダマイズ性に優れた強磁性粉末を使用している。即ち、好ましくは非常に微粒子で且つ高出力を達成できる強磁性金属微粉末または強磁性六方晶フェライト微粉末を用いることで、高出力、高耐久性が達成できる。高転送レートを実現するために超薄層磁性層に適した3次元ネットワークバインダーシステムを用い、高速回転時における走行の安定性、耐久性を確保することができる。また広範囲な温湿度条件下での使用や高速回転使用時でも、その効力を維持できる複合潤滑剤を上下2

層に配し、更に下層には潤滑剤のタンクとしての役割を持たせ、上層磁性層に常に適量の潤滑剤を供給できようし、上層磁性層の耐久性を高め、信頼性を向上させている。また下層のクッショニング効果は良好なヘッドタッチと安定した走行性をもたらすことができる。

【0029】大容量記録システムでは高転送レートが求められる。このためには磁気ディスクの回転数を、従来のFDシステムに比べて1桁以上上げる必要がある。磁気記録の大容量化／高密度化に伴い、記録トラック密度が向上する。一般には媒体上にサーボ記録エリアを設け、記録トラックに対する磁気ヘッドのトレーサビリティ確保を図っている。本発明の磁気記録媒体では支持体ベースとして等方的寸度安定性を高めたベースを使用し、トレーサビリティの一層の安定化をはかることができる。そして超平滑なベースを用いることによって、磁性層の平滑性を更に向上できる。

【0030】ディスク形態の磁気記録の高密度化には、線記録密度とトラック密度の向上が必要である。このうちトラック密度の向上には、支持体の特性も重要な要素である。本発明の媒体では支持体ベースの寸度安定性、特に等方性に配慮することが好ましい。高トラック密度における記録再生では、サーボ記録は不可欠な技術であるが、支持体ベースを出来るだけ等方化することで媒体サイドからもこの改良を図ることができる。

【0031】ATOMM構成にするメリットは次のように考えられる。

- (1) 磁性層の薄層構造化による電磁変換特性の向上
 - a) 記録減磁特性の改良による高周波領域での出力向上
 - b) 重ね書き（オーバーライト）特性の改良
 - c) ウィンドウマージンの確保
- (2) 上層磁性層の平滑化による高出力
- (3) 磁性層の機能分離による要求機能付与が容易
- (4) 潤滑剤の安定供給による耐久性の向上

これらの機能は、単に磁性層を重層化するだけでは達成できない。重層構造を構成するには、下層、上層を塗布し、通常、硬化処理、カレンダー処理等の表面処理を行う。FDは磁気テープと異なり、両面に同様な処理を施す。塗布工程後スリット工程、パンチ工程、シェル組み込み工程、サーテファイ工程を経て最終製品として完成する。尚、必要に応じ、ディスク状に打ち抜いた後、高温でのサーモ処理（通常、50～90°C）を行い塗布層の硬化を促進させる、研磨テープでバニッシュ処理を行い、表面の突起を削るなどの後処理を行ってもよい。

【0032】耐久性は磁気記録媒体にとって重要な要素である。例えば、高転送レートを実現するために磁気ディスクの回転数を、従来のFDシステムに比べて1桁以上上げる必要があり、磁気ヘッド／カートリッジ内部品と媒体とが高速摺動する場合の媒体耐久性の確保は重要な課題である。媒体の耐久性を向上させるには、媒体自身の膜強度を上げるバインダー処方や、磁気ヘッドとの

滑り性を維持する潤滑剤処方等を調整する手段等がある。

【0033】潤滑剤は、使用される種々の温・湿度環境下でそれぞれ優れた効果を発揮する潤滑剤を複数組み合わせて使用し、広範囲な温度（低温、室温、高温）、湿度（低温、高温）環境下でも各潤滑剤がそれぞれ機能を発揮し、総合的に安定した潤滑効果を維持できるものである。また上下2層の構造を活用し、下層に潤滑剤のタンク効果を持たせることで磁性層に常に適量の潤滑剤が供給されるようにし、磁性層の耐久性を向上できる。超薄層の磁性層に含まれることが出来る潤滑剤量には限度があり、単純に磁性層をうすくすることは潤滑剤の絶対量が減少し、走行耐久性の劣化につながる。上下2層に別々の機能を持たせ、互いに補完することで電磁変換特性の向上と耐久性の向上を両立させることができる。この機能分化は磁気ヘッドとメディアを高速摺動させるシステムでは特に有効である。

【0034】下層には潤滑剤の保持機能の他に表面電気抵抗のコントロール機能を付与できる。一般に電気抵抗のコントロールには、磁性層中にカーボンブラック等の固体導電材料を加えることが多い。これらは磁性体の充填密度を上げることの制約となるほか、磁性層が薄層になるに従い、表面粗さにも影響を与える。下層に導電材料を加えることによってこれらの欠点を除くことができる。

【0035】マルチメディア社会になり、画像記録へのニーズは産業界のみならず家庭でも益々強くなっています。本発明の大容量磁気記録媒体は単に文字、数字などのデータ以外に、画像記録用媒体としての機能／コストの要請に十分応えられる能力を持つものである。本発明は長期信頼性に富み、またコストパフォーマンスに優れているものである。

【0036】

【発明の実施の形態】

【磁性層】 本発明の磁気記録媒体は下層と超薄層磁性層を支持体の片面だけでも、両面に設けても良い。上下層は下層を塗布後、下層が湿潤状態の内（W/W）でも、乾燥した後（W/D）にでも上層磁性層を設けることが出来る。生産得率の点から同時、又は逐次湿潤塗布が好ましいが、ディスクの場合は乾燥後塗布も十分使用できる。本発明の重層構成で同時、又は逐次湿潤塗布（W/W）では上層／下層が同時に形成できるため、カレンダー工程などの表面処理工程を有効に活用でき、超薄層でも上層磁性層の表面粗さを良化できる。磁性層の抗磁力Hcは20000e以上であることが必要であり、強磁性金属粉末ではBmは2000～5000G、六方晶フェライト粉末では1000～3000Gで有ることが好ましい。

【0037】 【強磁性粉末】 本発明の磁性層に使用する強磁性粉末としては、特に制限されるべきものではない

が、 α -Feを主成分とする強磁性金属粉末、六方晶フェライト粉末が好ましい。これらの強磁性金属粉末には所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、Bなどの原子を含んでもかまわない。特に、Al、Si、Ca、Y、Ba、La、Nd、Co、Ni、Bの少なくとも1つを α -Fe以外に含むことが好ましく、Co、Y、Alの少なくとも一つを含むことがさらに好ましい。Coの含有量はFeに対して0原子%以上40原子%以下が好ましく、さらに好ましくは15原子%以上35%以下、より好ましくは20原子%以上35原子%以下である。Yの含有量は1.5原子%以上12原子%以下が好ましく、さらに好ましくは3原子%以上10原子%以下、より好ましくは4原子%以上9原子%以下である。Alは1.5原子%以上12原子%以下が好ましく、さらに好ましくは3原子%以上10原子%以下、より好ましくは4原子%以上9原子%以下である。これらの強磁性粉末にはあとで述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にはあらかじめ処理を行ってもかまわない。具体的には、特公昭44-14090号、特公昭45-18372号、特公昭47-22062号、特公昭47-22513号、特公昭46-28466号、特公昭46-38755号、特公昭47-4286号、特公昭47-12422号、特公昭47-17284号、特公昭47-18509号、特公昭47-18573号、特公昭39-10307号、特公昭46-39639号、米国特許第3026215号、同3031341号、同3100194号、同3242005号、同3389014号などに記載されている。

【0038】強磁性粉末には少量の水酸化物、または酸化物が含まれてもよい。強磁性金属粉末は公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法を挙げることができる。複合有機酸塩（主としてシュウ酸塩）と水素などの還元性気体で還元する方法、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeあるいはFe-Co粒子などを得る方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性金属粉末は公知の徐酸化処理、すなわち有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用いず酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施したものでも用いることができる。

【0039】本発明の磁性層の強磁性金属粉末をBET

法による比表面積で表せば45~80m²/gであり、好ましくは50~70m²/gである。40m²/g以下ではノイズが高くなり、80m²/g以上では表面性が得にくく好ましくない。本発明の磁性層の強磁性金属粉末の結晶子サイズは80~180Åであり、好ましくは100~180Å、更に好ましくは110~175Åである。強磁性金属粉末の長軸長は0.01μm以上0.15μm以下であり、好ましくは0.03μm以上0.15μm以下であり、さらに好ましくは0.03μm以上0.12μm以下である。強磁性金属粉末の針状比は3以上15以下が好ましく、さらには5以上12以下が好ましい。強磁性金属粉末のσsは100~180emu/gであり、好ましくは110emu/g~170emu/g、更に好ましくは125~160emu/gである。強磁性金属粉末の抗磁力は20000e以上35000e以下が好ましく、更に好ましくは22000e以上30000e以下である。

【0040】強磁性金属粉末の含水率は0.01~2%とするのが好ましい。結合剤の種類によって強磁性金属粉末の含水率は最適化するのが好ましい。強磁性金属粉末のpHは、用いる結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は4~12であるが、好ましくは6~10である。強磁性金属粉末は必要に応じ、Al、Si、Pまたはこれらの酸化物などで表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性金属粉末に対し0.1~10%であり表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が100mg/m²以下になり好ましい。強磁性金属粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Srなどの無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的に無い方が好ましいが、200ppm以下であれば特に特性に影響を与えることは少ない。また、本発明に用いられる強磁性金属粉末は空孔が少ないと好ましくその値は20容量%以下、さらに好ましくは5容量%以下である。また形状については先に示した粒子サイズについての特性を満足すれば針状、米粒状、紡錘状のいずれでもかまわない。強磁性金属粉末自体のSFDは小さい方が好ましく、0.8以下が好ましい。強磁性金属粉末のHcの分布を小さくする必要がある。尚、SFDが0.8以下であると、電磁変換特性が良好で、出力が高く、また、磁化反転がシャープでピークシフトも少なくなり、高密度デジタル磁気記録に好適である。Hcの分布を小さくするためには、強磁性金属粉末においてはゲータイプの粒度分布を良くする、焼結を防止するなどの方法がある。

【0041】次に六方晶フェライト粉末について述べる。本発明に用いられる六方晶フェライトとしてバリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトの各置換体、Co置換体等がある。具体的にはマグネットランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト、スピネルで粒

子表面を被覆したマグネットプランバイト型フェライト、更に一部スピネル相を含有したマグネットプランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト等が挙げられ、その他所定の原子以外にAl、Si、S, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Y, Mo, Rh, Pd, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Re, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, P, Co, Mn, Zn, Ni, Sr, B, Ge, Nbなどの原子を含んでもかまわない。一般にはCo-Zn, Co-Ti, Co-Ti-Zr, Co-Ti-Zn, Ni-Ti-Zn, Nb-Zn-Co, Sb-Zn-Co, Nb-Zn等の元素を添加した物を使用することができる。原料・製法によっては特有の不純物を含有するものもある。

【0042】粒子サイズは六角板径で10~100nm、好ましくは10~60nmであり、特に好ましくは10~50nmである。特にトラック密度を上げるためにMRヘッドで再生する場合、低ノイズにする必要があり、板径は40nm以下が好ましいが、10nmより小さいと熱揺らぎのため安定な磁化が望めない。100nmを越えるとノイズが高く、いずれも高密度磁気記録には向かない。板状比(板径/板厚)は1~15が望ましい。好ましくは1~7である。板状比が小さいと磁性層中の充填性は高くなり好ましいが、十分な配向性が得られない。15より大きいと粒子間のスタッキングによりノイズが大きくなる。この粒子サイズ範囲のBET法による比表面積は10~100m²/gを示す。比表面積は概ね粒子板径と板厚からの算術計算値と符号する。粒子板径・板厚の分布は通常狭いほど好ましい。数値化は困難であるが粒子TEM写真より500粒子を無作為に測定する事で比較できる。分布は正規分布ではない場合が多いが、計算して平均サイズに対する標準偏差で表すと $\sigma/\text{平均サイズ} = 0.1 \sim 2.0$ である。粒子サイズ分布をシャープにするには粒子生成反応系をできるだけ均一にすると共に、生成した粒子に分布改良処理を施すことも行われている。たとえば酸溶液中で超微細粒子を選別的に溶解する方法等も知られている。磁性体で測定される抗磁力Hcは通常、500~5000Oe程度まで作成できる。Hcは高い方が高密度記録に有利であるが、記録ヘッドの能力で制限される。本発明では磁性体のHcは2000~40000e程度であるが、好ましくは22000e以上、35000e以下である。ヘッドの飽和磁化が1.4テスラを越える場合は、22000e以上にすることが好ましい。Hcは粒子サイズ(板径・板厚)、含有元素の種類と量、元素の置換サイト、粒子生成反応条件等により制御できる。飽和磁化 σ_s は40emu/g~80emu/gである。 σ_s は高い方が好ましいが微粒子になるほど小さくなる傾向がある。 σ_s 改良のためマグネットプランバイトフェライトにスピネルフェライトを複合すること、含有元素の種類と添加量の選択等が良く知られている。ま

たW型六方晶フェライトを用いることも可能である。磁性体を分散する際に磁性体粒子表面を分散媒、ポリマーに合った物質で処理することも行われている。表面処理材は無機化合物、有機化合物が使用される。主な化合物としてはSi、Al、P、等の酸化物または水酸化物、各種シランカップリング剤、各種チタンカップリング剤が代表例である。量は磁性体に対して0.1~10%である。磁性体のpHも分散に重要である。通常4~12程度で分散媒、ポリマーにより最適値があるが、媒体の化学的安定性、保存性から6~11程度が選択される。磁性体に含まれる水分も分散に影響する。分散媒、ポリマーにより最適値があるが通常0.01~2.0%が選ばれる。六方晶フェライトの製法としては、①酸化バリウム・酸化鉄・鉄を置換する金属酸化物とガラス形成物質として酸化ホウ素等を所望のフェライト組成になるように混合した後溶融し、急冷して非晶質体とし、次いで再加熱処理した後、洗浄・粉碎してバリウムフェライト結晶粉体を得るガラス結晶化法、②バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後100°C以上で液相加熱した後洗浄・乾燥・粉碎してバリウムフェライト結晶粉体を得る水熱反応法、③バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後乾燥し1100°C以下で処理し、粉碎してバリウムフェライト結晶粉体を得る共沈法等があるが、本発明は製法を選ばない。

【0043】[非磁性層] 次に支持体と磁性層の間に下層である非磁性層を設ける時の下層に関する詳細な内容について説明する。本発明の下層は実質的に非磁性であればその構成は制限されるべきものではないが、通常、少なくとも樹脂からなり、好ましくは、粉体、例えば、無機粉末あるいは有機粉末が樹脂中に分散されたものが挙げられる。該無機粉末は、通常、好ましくは非磁性粉末であるが、下層が実質的に非磁性である範囲で磁性粉末も使用され得るものである。

【0044】該非磁性粉末としては、例えば、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等の無機化合物から選択することができる。無機化合物としては例えば α -化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 δ -アルミニウム、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、ヘマタイト、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タンクステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどが単独または組合せで使用される。特に好ましいのは、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多いこと等から、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン、 α -酸化鉄である。これら非磁性粉末の粒子サイズは0.005~2μmが好まし

いが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたらせることもできる。とりわけ好ましいのは非磁性粉末の粒子サイズは $0.01\text{ }\mu\text{m}\sim0.2\text{ }\mu\text{m}$ である。特に、非磁性粉末が粒状金属酸化物である場合は、平均粒子径 $0.08\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、針状金属酸化物である場合は、長軸長が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。タップ密度は $0.05\sim2\text{ g/ml}$ 、好ましくは $0.2\sim1.5\text{ g/ml}$ である。非磁性粉末の含水率は $0.1\sim5\text{ 重量\%}$ 、好ましくは $0.2\sim3\text{ 重量\%}$ 、更に好ましくは $0.3\sim1.5\text{ 重量\%}$ である。非磁性粉末のpHは $2\sim11$ であるが、pHは $5.5\sim10$ の間が特に好ましい。非磁性粉末の比表面積は $1\sim100\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $5\sim80\text{ m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $10\sim70\text{ m}^2/\text{g}$ である。非磁性粉末の結晶子サイズは $0.004\text{ }\mu\text{m}\sim1\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.04\text{ }\mu\text{m}\sim0.1\text{ }\mu\text{m}$ が更に好ましい。DBP(ジブチルフタレート)を用いた吸油量は $5\sim100\text{ ml}/100\text{ g}$ 、好ましくは $10\sim80\text{ ml}/100\text{ g}$ 、更に好ましくは $20\sim60\text{ ml}/100\text{ g}$ である。比重は $1\sim12$ 、好ましくは $3\sim6$ である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。モース硬度は4以上、1.0以下のものが好ましい。非磁性粉末のSA(ステアリン酸)吸着量は $1\sim20\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、好ましくは $2\sim15\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $3\sim8\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。pHは $3\sim6$ の間にあることが好ましい。これらの非磁性粉末の表面には Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 ZnO 、 Y_2O_3 で表面処理することが好ましい。特に分散性に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 であるが、更に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナで処理した後にその表層をシリカで処理する方法、またはその逆の方法を探ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0045】本発明の下層に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工製ナノタイト、住友化学製HIT-100、ZA-G1、戸田工業社製 α -ヘマタイトDPN-250、DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DPN-500BX、DBN-SA1、DBN-SA3、石原産業製酸化チタンTT0-51B、TT0-55A、TT0-55B、TT0-55C、TT0-55S、TT0-55D、SN-100、 α -ヘマタイトE270、E271、E300、E303、チタン工業製酸化チタンSTT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、 α -ヘマタイト α -40、ティカ製MT-100S、MT-100

10

20

30

40

50

T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、MT-500HD、堺化学製FI NEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業製DEFIC-Y、DEFIC-R、日本エロジル製AS2BM、TiO2P25、宇部興産製100A、500A、及びそれを焼成したものが挙げられる。特に好ましい非磁性粉末は二酸化チタンと α -酸化鉄である。

【0046】下層にカーボンブラックを混合させて公知の効果である表面電気抵抗Rsを下げること、光透過率を小さくすることができるとともに、所望のマイクロビックース硬度を得る事ができる。また、下層にカーボンブラックを含ませることで潤滑剤貯蔵の効果をもたらすことも可能である。カーボンブラックの種類はゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。下層のカーボンブラックは所望する効果によって、以下のような特性を最適化すべきであり、併用することでより効果が得られることがある。

【0047】下層のカーボンブラックの比表面積は $100\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $150\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は $20\sim400\text{ ml}/100\text{ g}$ 、好ましくは $30\sim400\text{ ml}/100\text{ g}$ である。カーボンブラックの粒子径は $5\text{ }\mu\text{m}\sim80\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましく $10\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10\sim40\text{ }\mu\text{m}$ である。カーボンブラックのpHは $2\sim10$ 、含水率は $0.1\sim10\%$ 、タップ密度は $0.1\sim1\text{ g/ml}$ が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化成工業社製#3050B、#3150B、#3250B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、MA-230、#4000、#4010、コロンビアンカーボン社製CONDUCTEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アクゾー社製ケッテンブラックECなどがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは上記無機質粉末に対して50重量%を越えない範囲、非磁性層総重量の40%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。本発明で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」(カーボンブラック協会編)を参考にすることができる。

【0048】また下層には有機質粉末を目的に応じて、添加することもできる。例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号、特開昭60-255827号に記されているようなものが使用できる。

【0049】下層の結合剤樹脂、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は以下に記載する磁性層のそれが適用できる。特に、結合剤樹脂量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

【結合剤】本発明に使用される結合剤としては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が-100~150°C、数平均分子量が1,000~200,000、好ましくは10,000~100,000、重合度が約50~1000程度のものである。

【0050】このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を各層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。

【0051】ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポ

10

20

30

40

50

リカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためにには必要に応じ、-COOM、-SO₃M、-OSO₃M、-P=O(OM)₂、-O-P=O(OM)₂、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基)、OH、NR₂、N⁺R₃(Rは炭化水素基)、エポキシ基、SH、CN、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをもちいることが好ましい。このような極性基の量は10⁻¹~10⁻⁸モル/gであり、好ましくは10⁻²~10⁻⁶モル/gである。

【0052】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト社製VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製、MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学社製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100F、D、日本ゼオン社製MR-104、MR-105、MR110、MR100、MR555、400X-110A、日本ポリウレタン社製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製パンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスピオン6109、7209、東洋紡社製バイロンUR8200、UR8300、UR-8700、RV530、RV280、大日精化社製、ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成社製、MX5004、三洋化成社製サンブレンSP-150、旭化成社製サランF310、F210などがあげられる。

【0053】本発明の非磁性層、磁性層に用いられる結合剤は非磁性粉末または強磁性粉末に対し、5~50重量%の範囲、好ましくは10~30重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5~30重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2~20重量%、ポリイソシアネートは2~20重量%の範囲でこれらを組み合わせて用いることが好ましいが、例えば、微量の脱塩素によりヘッド腐食が起こる場合は、ポリウレタンのみまたはポリウレタンとイソシアネートのみを使用することも可能である。本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が-50~150°C、好ましくは0°C~100°C、更に好ましくは30°C~90°C、破断伸びが100~2000%、破断応力は0.05~1.0Kg/mm²、降伏点は0.05~1.0Kg/mm²が好ましい。

【0054】本発明の磁気記録媒体は二層以上から構成され得る。従って、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビ

ニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ非磁性層、磁性層とで変えることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきであり、多層磁性層に関する公知技術を適用できる。例えば、各層で結合剂量を変更する場合、磁性層表面の擦傷を減らすためには磁性層の結合剂量を増量することが有效であり、ヘッドに対するヘッドタッチを良好にするためには、非磁性層の結合剂量を多くして柔軟性を持たせることができる。

【0055】本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、o-トルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネットL、コロネットHL、コロネット2030、コロネット2031、ミリオネットM R、ミリオネットMTL、武田薬品社製、タケネットD-102、タケネットD-110N、タケネットD-200、タケネットD-202、住友バイエル社製、デスマジュールL、デスマジュールIL、デスマジュールN、デスマジュールHL、等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで各層とも用いることができる。

【0056】[カーボンブラック、研磨剤] 本発明の磁性層に使用されるカーボンブラックはゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は5~500m²/g、DBP吸油量は10~400ml/100g、粒子径は5μm~300μm、好ましくは10~250μm、更に好ましくは20~200μmである。pHは2~10、含水率は0.1~10%、タップ密度は0.1~1g/cc、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACK PEARLS 2000、1300、1000、900、905、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン社製、#80、#60、#55、#50、#35、三菱化成工業社製、#2400B、#2300、#900、#1000#30、#40、#10B、コロンビアンカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15、RAVEN-MT-P、日本EC社製、ケッテンブラックEC、などがあげられる。カーボンブラックを分散剤など

10

20

30

40

50

で表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せて使用することができる。カーボンブラックを使用する場合は磁性体に対する量の0.1~30%でもちいることが好ましい。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは上層磁性層、下層非磁性層でその種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきものである。本発明の磁性層で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0057】本発明に用いられる研磨剤としてはα化率90%以上のα-アルミナ、β-アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α-酸化鉄、コランダム、人造ダイアモンド、窒化珪素、炭化珪素チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せて使用される。また、これらの研磨剤どうしの複合体(研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの)を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90%以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の粒子サイズは0.01~2μmが好ましく、更に好ましくは0.05~1.0μm、特に好ましくは0.05~0.5μmの範囲である。特に電磁変換特性を高めるためには、その粒度分布が狭い方が好ましい。また耐久性を向上させるには必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたらせることも可能である。タップ密度は0.3~2g/cc、含水率は0.1~5%、pHは2~11、比表面積は1~30m²/g、が好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。具体的には住友化学社製AKP-12、AKP-15、AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT20、HIT-30、HIT-55、HIT60、HIT70、HIT80、HIT100、レイノルズ社製、ERC-DBM、HP-DBM、HPS-D BM、不二見研磨剤社製、WA10000、上村工業社製、UB20、日本化学工業社製、G-5、クロメックスU2、クロメックスU1、戸田工業社製、TF100、TF140、イビデン社製、ベータランダムウルトラファイン、昭和鉱業社製、B-3などが挙げられる。

これらの研磨剤は必要に応じ非磁性層に添加することもできる。非磁性層に添加することで表面形状を制御したり、研磨剤の突出状態を制御したりすることができる。これら磁性層、非磁性層の添加する研磨剤の粒径、量はむろん最適値に設定すべきものである。

【0058】[添加剤] 本発明の磁性層と非磁性層に使用される、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タンクステングラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコーンオイル、極性基をもつシリコーン、脂肪酸変性シリコーン、フッ素含有シリコーン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル磷酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エ斯特ルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フェニルホスホン酸、 α -ナフチル磷酸、フェニル磷酸、ジフェニル磷酸、p-エチルベンゼンホスホン酸、フェニルホスフィン酸、アミノキノン類、各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸(不飽和結合を含んでも、また分岐してもかまわない)、および、これらの金属塩(Li、Na、K、Cuなど)または、炭素数12~22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール、(不飽和結合を含んでも、また分岐してもかまわない)、炭素数12~22の一塩基性脂肪酸(不飽和結合を含んでも、また分岐してもかまわない)と炭素数2~12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ(不飽和結合を含んでも、また分岐してもかまわない)とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8~22の脂肪酸アミド、炭素数8~22の脂肪族アミン、などが使用できる。

【0059】これらの具体例としては脂肪酸では、カプリン酸、カブリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸、などが挙げられる。エステル類ではブチルステアレート、オクチルステアレート、アミルステアレート、イソオクチルステアレート、ブチルミリステート、オクチルミリステート、ブトキシエチルステアレート、ブトキシジエチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-オクチルドデシルバルミテート、2-ヘキシルドデシルバルミテート、イソヘキサデシルステアレート、オレイルオレエート、ドデシルステアレート、トリデシルステアレート、エルカ酸オレイル、ネオペンチルグリコールジデカノエート、エチレングリコールジオレイル、アルコール類ではオレイルアルコール、ステアリ

ルアルコール、ラウリルアルコール、などがあげられる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルфон酸、磷酸、硫酸エステル基、磷酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または磷酸エ斯特ル類、アルキルベダイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」(産業図書株式会社発行)に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物 等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。

【0060】本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は個々に異なる物理的作用を有するものであり、その種類、量、および相乗的効果を生み出す潤滑剤の併用比率は目的に応じ最適に定められるべきものである。非磁性層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点、融点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を中間層で多くして潤滑効果を向上させるなど考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。一般には潤滑剤の総量として磁性体または非磁性粉末に対し、0.1%~50%、好ましくは2%~25%の範囲で選択される。

【0061】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性および非磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に磁性体と混合する場合、磁性体と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じて磁性層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によってはカレンダーした後、またはスリット終了後、磁性層表面に潤滑剤を塗布することもできる。本発明で用いられる有機溶剤は公知のものが使用でき、例えば特開昭6-68453に記載の溶剤を用いることができる。

【0062】[層構成] 本発明の磁気記録媒体の厚み構成は支持体が2~100 μm 、好ましくは2~80 μm である。コンピューターーの支持体は、3.0~6.5 μm (好ましくは、3.0~6.0 μm 、更に好ましくは、4.0~5.5 μm)の範囲の厚さのものが使用される。

【0063】支持体と非磁性層または磁性層の間に密着性向上のための下塗層を設けてもかまわない。本下塗層厚みは0.01~0.5μm、好ましくは0.02~0.5μmである。本発明は通常支持体両面に非磁性層と磁性層を設けてなる両面磁性層ディスク状媒体であつても、片面のみに設けてもかまわない。この場合、帯電防止やカール補正などの効果を出すために非磁性層、磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは0.1~4μm、好ましくは0.3~2.0μmである。これらの下塗層、バックコート層は公知のものが使用できる。

【0064】本発明の媒体の磁性層の厚みは用いるヘッドの飽和磁化量やヘッドギャップ長、記録信号の帯域により最適化されるものであるが、一般には0.05μm以上0.25μm以下であり、好ましくは0.05μm以上0.20μm以下である。磁性層を異なる磁気特性を有する2層以上に分離してもかまわず、公知の重層磁性層に関する構成が適用できる。

【0065】本発明になる媒体の下層である非磁性層の厚みは0.2μm以上5.0μm以下、好ましくは0.3μm以上3.0μm以下、さらに好ましくは1.0μm以上2.5μm以下である。なお、本発明媒体の下層は実質的に非磁性層であればその効果を発揮するものであり、たとえば不純物としてあるいは意図的に少量の磁性体を含んでも、本発明の効果を示すものあり、本発明と実質的に同一の構成と見なすことができることは言うまでもない。実質的に非磁性層とは下層の残留磁束密度が100G以下または抗磁力が1000e以下であることを示し、好ましくは残留磁束密度と抗磁力をもたないことを示す。

【0066】[バックコート層] 一般に、コンピュータデータ記録用の磁気テープは、ビデオテープ、オーディオテープに比較して、繰り返し走行性が強く要求される。このような高い走行耐久性を維持させるために、バックコート層には、カーボンブラックと無機粉末が含有されていることが好ましい。

【0067】カーボンブラックは、平均粒子サイズの異なる二種類のものを組み合わせて使用することが好ましい。この場合、平均粒子サイズが10~20mμの微粒子状カーボンブラックと平均粒子サイズが230~300mμの粗粒子状カーボンブラックを組み合わせて使用することが好ましい。一般に、上記のような微粒子状のカーボンブラックの添加により、バックコート層の表面電気抵抗を低く設定でき、また光透過率も低く設定できる。磁気記録装置によっては、テープの光透過率を利用し、動作の信号に使用しているものが多くあるため、このような場合には特に微粒子状のカーボンブラックの添加は有効になる。また微粒子状カーボンブラックは一般に液体潤滑剤の保持力に優れ、潤滑剤併用時、摩擦係数の低減化に寄与する。一方、粒子サイズが230~300

10

20

30

40

50

0mμの粗粒子状カーボンブラックは、固体潤滑剤としての機能を有しており、またバック層の表面に微小突起を形成し、接触面積を低減化して、摩擦係数の低減化に寄与する。しかし粗粒子状カーボンブラックは、過酷な走行系では、テープ摺動により、バックコート層からの脱落が生じ易くなり、エラー比率の増大につながる欠点を有している。

【0068】微粒子状カーボンブラックの具体的な商品としては、以下のものを挙げることができる。RAVE N 2000B (18mμ)、RAVEN 1500B (17mμ) (以上、コロンビアカーボン社製)、BP 800 (17mμ) (キャボット社製)、PRINNTEX 90 (14mμ)、PRINTEX 95 (15mμ)、PRINTEX 85 (16mμ)、PRINTEX 75 (17mμ) (以上、デグサ社製)、#3950 (16mμ) (三菱化成工業(株) 製)。

【0069】また粗粒子カーボンブラックの具体的な商品の例としては、サーマルブラック (270mμ) (カーンカルブ社製)、RAVEN MTP (275mμ) (コロンビアカーボン社製) を挙げることができる。

【0070】バックコート層において、平均粒子サイズの異なる二種類のものを使用する場合、10~20mμの微粒子状カーボンブラックと230~300mμの粗粒子状カーボンブラックの含有比率(重量比)は、前者:後者=98:2~75:25の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは、95:5~85:15の範囲である。

【0071】バックコート層中のカーボンブラック(二種類のものを使用する場合には、その全量)の含有量は、結合剤100重量部に対して、通常30~80重量部の範囲であり、好ましくは、45~65重量部の範囲である。

【0072】無機粉末は、硬さの異なる二種類のものを併用することが好ましい。具体的には、モース硬度3~4.5の軟質無機粉末とモース硬度5~9の硬質無機粉末とを使用することが好ましい。モース硬度が3~4.5の軟質無機粉末を添加することで、繰り返し走行による摩擦係数の安定化を図ることができる。しかもこの範囲の硬さでは、摺動ガイドポールが削られることもない。またこの無機粉末の平均粒子サイズは、30~50mμの範囲にあることが好ましい。

【0073】モース硬度が3~4.5の軟質無機粉末としては、例えば、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、及び酸化亜鉛を挙げることができる。これらは、単独で、あるいは二種以上を組み合わせて使用することができる。これらの中では、特に、炭酸カルシウムが好ましい。

【0074】バックコート層内の軟質無機粉末の含有量は、カーボンブラック100重量部に対して10~14

0重量部の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは、35~100重量部である。

【0075】モース硬度が5~9の硬質無機粉末を添加することにより、バックコート層の強度が強化され、走行耐久性が向上する。これらの無機粉末をカーボンブラックや前記軟質無機粉末と共に使用すると、繰り返し摺動に対しても劣化が少なく、強いバックコート層となる。またこの無機粉末の添加により、適度の研磨力が付与され、テープガイドポール等への削り屑の付着が低減する。特に軟質無機粉末（中でも、炭酸カルシウム）と併用すると、表面の粗いガイドポールに対しての摺動特性が向上し、バックコート層の摩擦係数の安定化も図ることができる。

【0076】硬質無機粉末は、その平均粒子サイズが80~250m μ （更に好ましくは、100~210m μ ）の範囲にあることが好ましい。

【0077】モース硬度が5~9の硬質無機質粉末としては、例えば、 α -酸化鉄、 α -アルミナ、及び酸化クロム（Cr₂O₃）を挙げることができる。これらの粉末は、それぞれ単独で用いても良いし、あるいは併用しても良い。これらの内では、 α -酸化鉄又は α -アルミナが好ましい。硬質無機粉末の含有量は、カーボンブラック100重量部に対して通常3~30重量部であり、好ましくは、3~20重量部である。

【0078】バックコート層に前記軟質無機粉末と硬質無機粉末とを併用する場合、軟質無機粉末と硬質無機粉末との硬さの差が、2以上（更に好ましくは、2.5以上、特に、3以上）であるように軟質無機粉末と硬質無機粉末とを選択して使用することが好ましい。

【0079】バックコート層には、前記それぞれ特定の平均粒子サイズを有するモース硬度の異なる二種類の無機粉末と、前記平均粒子サイズの異なる二種類のカーボンブラックとが含有されていることが好ましい。特に、この組み合わせにおいて、軟質無機粉末として炭酸カルシウムが含有されていることが好ましい。

【0080】バックコート層には、潤滑剤を含有させることができる。潤滑剤は、前述した非磁性層、あるいは磁性層に使用できる潤滑剤として挙げた潤滑剤の中から適宜選択して使用できる。バックコート層において、潤滑剤は、結合剤100重量部に対して通常1~5重量部の範囲で添加される。

〔支持体〕本発明に用いられる支持体は、特に制限されるべきものではないが、実質的に非磁性で可撓性のものが好ましい。

【0081】本発明に用いられる可撓性支持体としてはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリニアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルファン、ポリアラミド、芳香族ポリアミド、ポリベンゾオキサゾールな

10

20

30

40

50

どの公知のフィルムが使用できる。ポリエチレンナフタレート、ポリアミドなどの高強度支持体を用いることが好ましい。また必要に応じ、磁性面とベース面の表面粗さを変えるため特開平3-224127に示されるような積層タイプの支持体を用いることもできる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。また本発明の支持体としてアルミまたはガラス基板を適用することも可能である。

【0082】本発明の目的を達成するには、支持体としてWYKO社製TOPO-3Dのmirau法で測定した中心面平均表面粗さは8.0nm以下、好ましくは4.0nm以下、さらに好ましくは2.0nm以下のものが好ましい。これらの支持体は単に中心面平均表面粗さが小さいだけではなく、0.5μm以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては一例としてはCa, Si, Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機微粉末があげられる。支持体の最大高さSRmaxは1μm以下、十点平均粗さSRzは0.5μm以下、中心面山高さはSRpは0.5μm以下、中心面谷深さSRvは0.5μm以下、中心面面積率SSrは10%以上、90%以下、平均波長Sλaは5μm以上、300μm以下が好ましい。所望の電磁変換特性と耐久性を得るために、これら支持体の表面突起分布をフィラーにより任意にコントロールできるものであり、0.01μmから1μmの大きさのもの各々を0.1mm²あたり0個から2000個の範囲でコントロールすることができる。本発明に用いられる支持体のF-5値は好ましくは5~50Kg/mm²、また、支持体の100°C30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下、80°C30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。破断強度は5~100Kg/mm²、弾性率は100~2000Kg/mm²が好ましい。温度膨張係数は10⁻⁴~10⁻⁸/°Cであり、好ましくは10⁻⁵~10⁻⁶/°Cである。湿度膨張係数は10⁻⁴/RH%以下であり、好ましくは10⁻⁵/RH%以下である。これらの熱特性、寸法特性、機械強度特性は支持体の面内各方向に対し10%以内の差でほぼ等しいことが好ましい。

【0083】〔製法〕本発明の磁気記録媒体の磁性塗料、非磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要に応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれてもかまわない。本発明に使用する磁性体、非磁性粉体、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかま

わないので、例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術を一部の工程として用いることができる。混練工程ではオーブンニーダ、連続ニーダ、加圧ニーダ、エクストルーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。ニーダを用いる場合は磁性体または非磁性粉体と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の30%以上が好ましい）および磁性体100部に対し15~500部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338、特開平1-79274に記載されている。また、磁性層液および非磁性層液を分散させるにはガラスピースを用いることができるが、高比重の分散メディアであるジルコニアビーズ、チタニアビーズ、スチールビーズが好適である。これら分散メディアの粒径と充填率は最適化して用いられる。分散機は公知のものを使用することができる。

【0084】本発明で重層構成の磁気記録媒体を塗布する場合、以下のような方式を用いることが好ましい。第一に磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下層を塗布し、下層がウェット状態のうちに特公平1-46186や特開昭60-238179、特開平2-265672に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法。第二に特開昭63-88080、特開平2-17971、特開平2-265672に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する方法。第三に特開平2-174965に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により上下層をほぼ同時に塗布する方法である。なお、磁性粒子の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174や特開平1-236968に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平3-8471に開示されている数値範囲を満足する必要がある。本発明の構成を実現するには下層を塗布し乾燥させたのち、その上に磁性層を設ける逐次重層塗布をもちいてもむろんかまわず、本発明の効果が失われるものではない。ただし、塗布欠陥を少なくし、ドロップアウトなどの品質を向上させるためには、前述の同時重層塗布を用いることが好ましい。

【0085】ディスクの場合、配向装置を用いず無配向でも十分に等方的な配向性が得られることもあるが、コバルト磁石を斜めに交互に配置すること、ソレノイドで交流磁場を印加するなど公知のランダム配向装置を用いることが好ましい。等方的な配向とは強磁性金属微粉末

の場合、一般的には面内2次元ランダムが好ましいが、垂直成分をもたせて3次元ランダムとすることもできる。六方晶フェライトの場合は一般的に面内および垂直方向の3次元ランダムになりやすいが、面内2次元ランダムとすることも可能である。また異極対向磁石など公知の方法を用い、垂直配向とすることで円周方向に等方的な磁気特性を付与することもできる。特に高密度記録を行う場合は垂直配向が好ましい。また、スピンドルコートを用い円周配向してもよい。

【0086】磁気テープの場合はコバルト磁石やソレノイドを用いて長手方向に配向する。乾燥風の温度、風量、塗布速度を制御することで塗膜の乾燥位置を制御できる様にすることが好ましく、塗布速度は20m/min~1000m/min、乾燥風の温度は60°C以上が好ましい、また磁石ゾーンに入る前に適度の予備乾燥を行なうこともできる。

【0087】カレンダ処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールまたは金属ロールで処理するが、特に両面磁性層とする場合は金属ロール同志で処理することが好ましい。処理温度は、好ましくは50°C以上、さらに好ましくは100°C以上である。線圧力は好ましくは200kg/cm以上、さらに好ましくは300kg/cm以上である。

【0088】〔物理特性〕本発明になる磁気記録媒体の磁性層の飽和磁束密度は強磁性金属微粉末を用いた場合2000G以上5000G以下、六方晶フェライトをもちいた場合は1000G以上3000G以下である。抗磁力HcおよびHrは15000e以上50000e以下であるが、好ましくは17000e以上、30000e以下である。抗磁力の分布は狭い方が好ましく、SF DおよびSFD rは0.6以下が好ましい。角形比は2次元ランダムの場合は0.55以上0.67以下で、好ましくは0.58以上、0.64以下、3次元ランダムの場合は0.45以上、0.55以下が好ましく、垂直配向の場合は垂直方向に0.6以上好ましくは0.7以上、反磁界補正を行った場合は0.7以上好ましくは0.8以上である。2次元ランダム、3次元ランダムとも配向度比は0.8以上が好ましい。2次元ランダムの場合、垂直方向の角形比、Br、HcおよびHrは面内方向の0.1~0.5倍以内とすることが好ましい。

【0089】磁気テープの場合、角形比は0.7以上、好ましくは0.8以上である。本発明の磁気記録媒体のヘッドに対する摩擦係数は温度-10°Cから40°C、湿度0%から95%の範囲において0.5以下、好ましくは0.3以下、表面固有抵抗は好ましくは磁性面 10^4 ~ 10^{12} オーム/sq、帯電位は-500Vから+500V以内が好ましい。磁性層の0.5%伸びでの弾性率は面内各方向で好ましくは100~2000Kg/mm²、破断強度は好ましくは10~70Kg/mm²、磁気記録媒体の

弾性率は面内各方向で好ましくは $100\sim1500\text{Kg}/\text{m}^2$ 、残留のびは好ましくは 0.5% 以下、 100°C 以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは 1% 以下、さらに好ましくは 0.5% 以下、もっとも好ましくは 0.1% 以下である。磁性層のガラス転移温度(110°C で測定した動的粘弾性測定の損失弾性率の極大点)は 50°C 以上 120°C 以下が好ましく、下層非磁性層のそれは $0^\circ\text{C}\sim100^\circ\text{C}$ が好ましい。損失弾性率は $1\times10^8\sim8\times10^8\text{ dyne/cm}^2$ の範囲にあることが好ましく、損失正接は 0.2 以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障が発生しやすい。これらの熱特性や機械特性は媒体の面内各方向で 10% 以内でほぼ等しいことが好ましい。磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは $100\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以下である。塗布層が有する空隙率は非磁性層、磁性層とも好ましくは 30容量\% 以下、さらに好ましくは 20容量\% 以下である。空隙率は高出力を果たすためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方が良い場合がある。例えば、繰り返し用途が重視されるディスク媒体では空隙率が大きい方が走行耐久性は好ましいことが多い。

【0090】磁性層の中心面平均表面粗さ R_a はWYC O社製TOPO-3Dのmirau法を用いて約 $250\mu\text{m}\times250\mu\text{m}$ の面積での測定で 4.0nm 以下、好ましくは 3.8nm 以下、さらに好ましくは 3.5nm 以下である。磁性層の最大高さ $S_{R\max}$ は $0.5\mu\text{m}$ 以下、十点

平均粗さ S_{Rz} は $0.3\mu\text{m}$ 以下、中心面山高さ S_{Rp} は $0.3\mu\text{m}$ 以下、中心面谷深さ S_{Rv} は $0.3\mu\text{m}$ 以下、中心面面積率 S_{Sr} は 20% 以上、 80% 以下、平均波長 $S_{\lambda a}$ は $5\mu\text{m}$ 以上、 $300\mu\text{m}$ 以下が好ましい。磁性層の表面突起は前述の通りに設定することにより電磁変換特性、摩擦係数を最適化することが好ましい。これらは支持体のフィラーによる表面性のコントロールや前述したように磁性層に添加する粉体の粒径と量、カレンダ処理のロール表面形状などで容易にコントロールすることができる。カールは $\pm 3\text{mm}$ 以内とすることができる。

【0091】本発明の磁気記録媒体で非磁性層と磁性層を有する場合、目的に応じ非磁性層と磁性層でこれらの物理特性を変えることができるのを容易に推定されることがある。例えば、磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に非磁性層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。

【0092】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を説明するが、本発明はこれに限定されるべきものではない。

<強磁性粉末>実施例に使用した強磁性粉末を下記表1に示す。

【0093】

【表1】

表1

強磁性 粉末	種類 ¹	粒子体積 (10^{-11} ml)	Hc (Oe)	σ_s (emu/g)	組成 ² 分析値
A	BaF	0.7	2460	54	Zn 0.8, Co 0.1, Nb 0.4
B	BaF	0.2	2480	51	Zn 0.6, Co 0.1, Nb 0.3
C	BaF	0.5	2450	53	Zn 0.7, Co 0.1, Nb 0.3
D	BaF	1.6	2510	57	Zn 0.9, Co 0.1, Nb 0.5
E	BaF	3.5	2750	62	Zn 1.1, Co 0.2, Nb 0.6
F	BaF	0.7	3060	56	Zn 1.0, Ni 0.5, Ti 0.4
G	BaF	0.7	3520	58	Zn 0.4, Co 0.1, Nb 0.3
H	BaF	0.7	1750	54	Zn 1.2, Co 0.3, Nb 0.4
I	MP	0.8	2350	145	Co 28, Al 7, Y 4
J	MP	8	2310	137	Co 21, Al 7, Y 5
K	MP	0.8	1860	142	Co 25, Al 10, Y 2

*1 : BaF : バリウムフェライト粉末、MP : 強磁性金属粉末

*2 : BaFの組成は、Ba 1モル当たりのモル数

MPはFeに対する原子%

表1に記載の強磁性粉末を用いて磁気ディスク及び磁気* *テープを以下のように作成した。

<塗料の作成>

磁性塗料1 (六方晶系フェライト:ディスク)

100部

バリウムフェライト磁性粉 :

塩化ビニル共重合体

5部

MR 555 (日本ゼオン社製)

ポリウレタン樹脂

3部

UR 8200 (東洋紡社製)

 α アルミニナ

10部

HIT 55 (住友化学社製)

粒子サイズ $0.2 \mu\text{m}$

カーボンブラック

1部

#55 (旭カーボン社製)

平均一次粒子径 $0.075 \mu\text{m}$ 比表面積 $35 \text{ m}^2/\text{g}$ DBP吸油量 $81 \text{ ml}/100 \text{ g}$

pH 7.7

揮発分 1.0%

31

フェニルホスホン酸
ブチルステアレート
ブトキシエチルステアレート
イソヘキサデシルステアレート
ステアリン酸
メチルエチルケトン
シクロヘキサン

磁性塗料2 (六方晶系フェライト:テープ)

バリウムフェライト磁性粉
塩化ビニル系共重合体
MR 555 (日本ゼオン社製)
ポリウレタン樹脂
UR 8200 (東洋紡社製)
 α -アルミナ (粒子サイズ0.3 μm)
HIT55 (住友化学社製)
カーボンブラック (粒子サイズ0.015 μm)
#55 (旭カーボン社製)
ブチルステアレート
ステアリン酸
メチルエチルケトン
シクロヘキサン

<塗料の作成>

磁性塗料3 (強磁性金属:ディスク)

強磁性金属微粉末 :
塩化ビニル系共重合体
MR 110 (日本ゼオン社製)
ポリウレタン樹脂
UR 8200 (東洋紡社製)
 α アルミナ
HIT55 (住友化学社製)
カーボンブラック
#55 (旭カーボン社製)
フェニルホスホン酸
ブチルステアレート
ブトキシエチルステアレート
イソヘキサデシルステアレート
ステアリン酸
メチルエチルケトン
シクロヘキサン

磁性層塗料4 (強磁性金属:テープ)

強磁性金属微粉末
塩化ビニル系共重合体
MR 110 (日本ゼオン社製)
ポリウレタン樹脂
UR 8200 (東洋紡社製)
 α -アルミナ
HIT55 (住友化学社製)
カーボンブラック
#55 (旭カーボン社製)
ブチルステアレート

32

2部
10部
5部
3部
2部
125部
125部

100部

6部
3部
3部
2部
5部
1部
2部
125部
125部

100部

12部

3部

10部

5部
3部

10部

5部

3部

2部

180部

180部

100部

12部

3部

2部

1部

1部

33

ステアリン酸	5部
メチルエチルケトン	100部
シクロヘキサン	20部
トルエン	60部
非磁性塗料5 (非磁性層用:ディスク)	
非磁性粉末 TiO_2 結晶系ルチル	80部
平均一次粒子径 $0.035\mu m$ 、BET法による比表面積 $40m^2/g$	
pH 7 TiO_2 含有量90%以上、	
DBP吸油量 $27 \sim 38g/100g$ 、	
表面処理剤 Al_2O_3 8重量%	
カーボンブラック	
コンダクテックスSC-U (コロンビアンカーボン社製)	20部
平均一次粒子径 $0.020\mu m$	
比表面積 $220m^2/g$	
DBP吸油量 $115ml/100g$	
pH 7.0	
揮発分 1.5%	
塩化ビニル共重合体	
MR110 (日本ゼオン社製)	12部
ポリウレタン樹脂	
UR8200 (東洋紡社製)	5部
フェニルホスホン酸	4部
ブチルステアレート	10部
ブトキシエチルステアレート	5部
イソヘキサデシルステアレート	2部
ステアリン酸	3部
メチルエチルケトン/シクロヘキサン (8/2混合溶剤)	250部
非磁性塗料6 (非磁性層用:テープ)	
非磁性粉末 TiO_2 結晶系ルチル	80部
平均一次粒子径 $0.035\mu m$ 、BET法による比表面積 $40m^2/g$	
pH 7 TiO_2 含有量90%以上、	
DBP吸油量 $27 \sim 38g/100g$ 、	
表面処理剤 Al_2O_3 8重量%	
カーボンブラック	
コンダクテックスSC-U (コロンビアンカーボン社製)	20部
塩化ビニル共重合体	
MR110 (日本ゼオン社製)	12部
ポリウレタン樹脂	
UR8200 (東洋紡社製)	5部
フェニルホスホン酸	4部
ブチルステアレート	1部
ステアリン酸	3部
メチルエチルケトン/シクロヘキサン (8/2混合溶剤)	250部

製法1 ディスク (D1、D5~D14、D18、D1
9)

上記の塗料のそれぞれについて、各成分をニーダで混練したのち、サンドミルをもちいて4時間分散させた。得られた分散液にポリイソシアネートを非磁性層の塗布液には10部、磁性層の塗布液には10部を加え、さらにそれにシクロヘキサン40部を加え、 $1\mu m$ の平

均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用および磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調整した。得られた非磁性層塗布液を、乾燥後の厚さが $1.5\mu m$ になるようにさらにその直後にその上に磁性層の厚さが $0.15\mu m$ になるように、厚さ $62\mu m$ で中心面平均表面粗さが $3nm$ のポリエチレンテレフタレート支持体上に同時重層塗布をおこない、金属強磁性体を用いた水

準については両層がまだ湿潤状態にあるうちに周波数50Hz、磁場強度250ガウスまた周波数50Hz、120ガウスの2つの磁場強度交流磁場発生装置の中を通過されランダム配向処理をおこない、乾燥後7段のカレンダーで温度90°C、線圧300Kg/cmにて処理を行い、3.5時に打ち抜き表面研磨処理施してディスク媒体を得た。

製法2 ディスク (D2、D16)

サンドミルの分散を6時間にした以外は製法1と同様に行いディスクを得た。

製法3 ディスク (D3、D17)

α アルミニナ HIT55をHIT82(粒子サイズ0.12μm)に変え、製法2と同様に行いディスクを得た。

製法4 ディスク (D4、D15)

カーボンブラック #55をカーボンブラック #35に変えた以外は製法1と同様に行いディスクを得た。

カーボンブラック #35

平均一次粒子径0.115μm

比表面積23m²/g

DBP吸油量47ml/100g

pH7.0

揮発分1.0%

製法5 コンピューターテープ (T1、T5~T14、T18、T19)

上記の塗料について、各成分をニーダで混練したのち、サンドミルをもちいて4時間分散させた。得られた分散液にポリイソシアネートを非磁性層の塗布液には2.5部、磁性層の塗布液には3部を加え、さらにそれぞれにシクロヘキサン40部を加え、1μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用および磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。得られた非磁性層塗布液を、乾燥後の下層の厚さが1.7μmになるようにさらにその直後にその上に磁性層の厚さが0.15μmになるように、厚さ4.4μmで中心面平均表面粗さが2nmのアラミド支持体(商品名:ミクトロン)上に同時重層塗布をおこない、両層がまだ湿潤状態にあるうちに6000Gの磁力を持つコバルト磁石と6000Gの磁力を持つソレノイドにより配向させた。乾燥後、金属ロールのみから構成される7段のカレンダー

で温度85°Cにて分速200m/min.で処理を行い、その後、厚み0.5μmのバック層(カーボンブラック 平均粒子サイズ: 17mμ 100部、炭酸カルシウム 平均粒子サイズ: 40mμ 80部、 α アルミニナ 平均粒子サイズ: 200mμ 5部をニトロセルロース樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネートに分散)を塗布した。3.8mmの幅にスリットし、スリット品の送り出し、巻き取り装置を持った装置に不織布とカミソリブレードが磁性面に押し当たるように取り付け、テープクリーニング装置で磁性層の表面のクリーニ

ングを行い、テープ試料を得た。

製法6 コンピューターテープ (T2、T16)

サンドミルの分散を6時間にした以外は製法5と同様に行いコンピューターテープを得た。

製法7 コンピューターテープ (T3、T17)

α アルミニナ HIT55をHIT82に変え、製法6と同様に行いコンピューターテープを得た。

製法8 コンピューターテープ (T4、T15)

カーボンブラック #55を#35に変えた以外は製法5と同様に行いコンピューターテープを得た。

【0094】上記作成した磁気ディスクD1~19及びコンピューターテープT1~19の各々の性能を下記の測定法により評価した。

測定法

(1) 磁気特性 (Hc, σs) : 振動試料型磁束計(東英工業社製)を用い、Hm10KOeで測定した。

(2) SN比(ディスク) : 記録ヘッド[MIG(Metal in Gap)]、ギャップ0.15μm、1.8T)と再生用MRヘッドをスピンドルに取り付けて測定した。回転数2500~3500r.p.m.、半径30mm、ノイズはDCノイズ。

(3) CN比(テープ) : 記録ヘッド(MIG、ギャップ0.15μm、1.8 T)と再生用MRヘッドをドラムテスターに取り付けて測定した。ヘッド-メディア相対速度1~3m/min、ノイズは変調ノイズを測定。

(4) 磁化反転体積 : 上記VSMを用いてHc測定部の磁場スイープ速度を5分と30分で測定し、以下の熱搖らぎによるHcと磁化反転体積の関係式から磁化反転体積を計算した。

【0095】 $H_c = (2K/M_s) \{ 1 - [(kT/K_V) \ln (At/0.693)]^{1/2} \}$

K: 異方性定数 M_s: 飽和磁化

k: ボルツマン定数 T: 絶対温度

V: 磁化反転体積 A: スピン歳差周波数

t: 磁界反転時間

(5) 表面突起数はデジタルインスツルメンツ社のナノスコープ3(AFM: 原子間力顕微鏡)を用いて稜角70°の四角錐のSiNの探針を使って、30μm平方角(900μm²)の中の、微小突起の数N_{30nm}及びN_{10nm}を測定した。

(6) 耐久性 :

①磁気ディスク耐久性 : フロッピーディスクドライブ(米 Omega社製ZIP100: 回転数2968r.p.m)を用い半径38mm位置にヘッドを固定した。その後 以下のフローを1サイクルとするサーモサイクル環境で走行させた。目視で試料表面にキズがついた時点をNGとした。試料D1の耐久時間を100%とした。

(サーモサイクルフロー)

25°C、50%RH 1時間→(昇温 2時間)→60°C、20%RH 7時間→(降温 2時間)→25°C、

50%RH 1時間→(降温 2時間)→5°C、10%RH 7時間→(昇温 2時間)→<これを繰り返す>
 ②コンピューターテープ耐久性: DDSドライブを用い、所定の信号を記録した後、再生信号をモニターしつつ50°C、10%RHで走行させた。初期再生出力の70%になった時点でNGとした。試料T1を100%と*

表2 <磁気ディスク評価結果>

媒体No	備考	強磁性粉未種類	線記録密度(kbpi)	トラック密度(tpi)	面記録密度(Gbit/inch ²)	N _{30nm} (個/900μm ²)	N _{10nm} (個/900μm ²)	V(10 ⁻¹¹ mJ)	Hc(Oe)	SN比(dB)	耐久時間(%)
D1	実施例	A	144	5200	0.75	75	2500	1.0	2400	24.0	100
D2	実施例	A	144	5200	0.75	40	1500	1.1	2430	25.0	110
D3	実施例	A	144	5200	0.75	5	900	0.9	2410	25.5	95
D4	比較例	A	144	5200	0.75	115	2800	0.8	2380	18.0	120
D5	実施例	B	144	5200	0.75	80	2400	0.4	2450	25.0	110
D6	実施例	C	144	5200	0.75	72	2300	0.8	2360	25.5	105
D7	実施例	D	144	5200	0.75	75	2900	2.0	2850	24.0	95
D8	実施例	E	144	5200	0.75	75	2800	4.0	2700	23.0	98
D9	比較例	E	144	5200	0.75	73	2400	6.0	2720	19.0	97
D10	実施例	A	200	7500	1.50	72	2200	1.2	2430	23.0	103
D11	実施例	F	200	7500	1.50	76	2800	1.1	3000	23.7	95
D12	実施例	G	200	7500	1.50	81	2600	0.9	3500	24.0	110
D13	比較例	H	144	5200	0.75	76	2100	1.4	1700	20.0	120
D14	実施例	I	144	5200	0.75	75	2000	0.7	2300	24.0	96
D15	比較例	I	144	5200	0.75	110	2000	0.9	2310	18.0	92
D15	比較例	I	100	4000	0.40	110	2900	0.9	2310	28.0	105
D16	実施例	I	144	5200	0.75	40	1600	1.0	2340	25.0	102
D17	実施例	I	144	5200	0.75	7	800	1.1	2360	25.7	97
D18	比較例	J	144	5200	0.75	40	1900	5.6	2280	19.0	130
D19	比較例	K	144	5200	0.75	20	1500	1.0	1800	20.0	100

【0098】

※※【表3】

表3 <磁気テープ評価結果>

媒体No	備考	強磁性粉未種類	線記録密度(kbpi)	トラック密度(tpi)	面記録密度(Gbit/inch ²)	N _{30nm} (個/900μm ²)	N _{10nm} (個/900μm ²)	V(10 ⁻¹¹ mJ)	Hc(Oe)	CN比(dB)	耐久時間(%)
T1	実施例	A	140	5000	0.70	75	2500	1.0	2520	0.0	100
T2	実施例	A	140	5000	0.70	40	1500	1.2	2530	1.3	110
T3	実施例	A	140	5000	0.70	5	900	0.8	2480	1.2	120
T4	比較例	A	140	5000	0.70	115	2600	0.8	2500	-6.1	96
T4	比較例	A	100	4000	0.40	115	2600	0.8	2500	2.0	92
T5	実施例	B	140	5000	0.70	75	2400	0.5	2400	1.5	105
T6	実施例	C	140	5000	0.70	76	2300	0.8	2530	1.6	102
T7	実施例	D	140	5000	0.70	70	2900	2.0	2710	0.0	97
T8	実施例	E	140	5000	0.70	68	2800	4.0	2780	-1.2	130
T9	比較例	E	140	5000	0.70	76	2400	6.0	2790	-5.2	97
T10	実施例	A	200	7500	1.50	75	2200	1.1	2560	-1.2	103
T11	実施例	F	200	7500	1.50	72	2800	1.3	3120	-0.4	95
T12	実施例	G	200	7500	1.50	73	2600	0.9	3650	-0.2	110
T13	比較例	H	140	5000	0.70	70	2100	0.8	1880	-4.0	120
T14	実施例	I	140	5000	0.70	75	2000	1.2	2300	0.1	96
T15	比較例	I	140	5000	0.70	112	2800	1.0	2400	-6.5	96
T15	比較例	I	100	4000	0.40	112	2800	1.0	2400	2.3	120
T16	実施例	I	140	5000	0.70	43	1600	0.9	2460	1.2	95
T17	実施例	I	140	5000	0.70	8	800	1.3	2450	2.0	97
T18	比較例	J	140	5000	0.70	42	1900	5.6	2340	-5.6	160
T19	比較例	K	140	5000	0.70	22	1500	1.0	1960	-3.8	95

表2及び3より、比較例D4、D15、T4、T15は、N_{30nm}が100個/900μm²を越えている例で、面記録密度を変更した各々2例を挙げているが、面記録密度が0.5Gbit/inch²以上のものは、ノイズの

増加を招き、SN比またはCN比が低いが、面記録密度が本発明範囲外の低いものは特性に問題は生じないことがわかる。

50 【0099】また、比較例D9、D18、T9、T18

は、Vが 5×10^{-17} m¹を越えるでノイズの増加を招き、SN比またはCN比が低い。更に、比較例D13、D19、T13、T19は、Hcが20000 e未満であるので、SN比またはCN比が低い。一方、N_{30nm}、V、Hcを満足している実施例は、磁気ディスク、コンピューター・テープ共に面記録密度が0.5 Gbit/inch²以上であり、SN比またはCN比が高く、耐久性も優れていることが分かる。

【0100】

【発明の効果】本発明は磁気記録媒体の磁性層のN_{30nm}、V及びHcが各々適正範囲に規定されたことにより、MRヘッドで再生するシステムにより面記録密度が0.5～2 Gbit/inch²で記録される高容量磁気記録媒体を提供することができ、かつ耐久性を確保しつつ、その電磁変換特性におけるノイズを改善することができる。